

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—186263

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/66  
6/16

識別記号

庁内整理番号  
6846—5H  
7239—5H

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 電 池

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭58—60196

⑰ 発 明 者 杉本豊次

⑱ 出 願 昭58(1983)4月5日

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 青木幹

⑲ 発 明 者 美好純

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 松岡隆

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 発 明 者 大石裕文

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

- (1) 軽金属を活物質とした負極と、正極と非水電解液とを有し、前記正極の活物質及び電解質のうち少なくとも一方にハロゲン化合物を用いた電池であって、前記正極の集電体が表面に厚さ0.01～0.2ミクロンの酸化皮膜を有したチタンよりなる電池。
- (2) チタン表面の酸化皮膜を、酸素含有雰囲気中において250～700℃でチタンを加熱処理して形成した特許請求の範囲第1項記載の電池。
- (3) チタン表面の酸化皮膜を、チタンを無機酸に浸漬するかあるいは無機酸雰囲気中に放置する化学酸化法で形成した特許請求の範囲第1項記載の電池。
- (4) チタン表面の酸化皮膜を、電解液中にチタンを位置させ、これを陽極として直流電流を流す陽極酸化法で形成した特許請求の範囲第1項記

載の電池。

- (5) 酸化皮膜を有したチタンが、淡黄色、黄金色、青色および紫色のいずれかの色を呈している特許請求の範囲第1項記載の電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液を用いた電池に関するものであり、さらに詳しくは、電池の高温保存時における内部インピーダンスの上昇を抑制し、電池の使用温度領域を大巾に拡大するものである。

従来例の構成とその問題点

従来、電池を高温、とくに45℃以上の温度で保存すると、活物質の自己消耗、使用材料の化学変化などにより、容量が減少したり、内部インピーダンスが上昇して電流が取れなくなる等の問題があった。

各種の電池系の中で、非水電解液電池は高温保存性能は非常にすぐれている。そのため近年、急速に用途は広がりつつある。しかし、この非水電解液電池においても限度があり、高温雰囲気にお

ける使用に対して完全に満足できるものではなかった。

例えば、負極活物質にリチウム、電解液としてγ-ブチロラクトンにホウフッ化リチウムを溶解した非水電解液を、正極活物質としてフッ化炭素をそれぞれ用い、かつ正極の集電体としてチタンを用いた電池は、巾広い温度での作動性とすぐれた保存性、信頼性などにより、電子ウォッチ、カメラ、通信機、各種のバックアップ用電源として大量に使用され、今後飛躍的な伸びが予想される。

これと同時に電池に対する要望として世界中のいかなる条件のもとでも使用可能であることが要求されている。しかしこれまでの非水電解液電池では、高温、特に70℃以上の雰囲気は電池を保存した場合、内部インピーダンスが徐々に上昇し、電池使用時に作動電圧の低下を生ずるという問題点があった。

その原因としては、非水電解液の電解質に用いられているハロゲン化合物であるホウフッ化リチウムあるいは正極活物質に用いられているフッ化

炭素に起因するハロゲン、つまりフッ素イオンが集電体であるチタンと高温下で反応してフッ化チタンを形成し、内部インピーダンスが上昇すると推測がされていた。

そして、その改善策としてチタンの集電体にカーボン塗料をコーティングしてカーボン皮膜を形成するか、あるいはチタン集電体にパラジウム、銀、金などの貴金属をメッキする方法などが提案されている。

しかしこれらの方法は具体的に耐電解液性、密着性などを備えた適切なカーボン塗料がないこと及び貴金属のメッキはコスト上極めて高価につくことから、工業的な実用性からは採用されるに到っていない。

#### 発明の目的

本発明は、前記従来例の問題点を解決したものであり、正極活物質及び電解質のうち少なくとも一方にハロゲン化合物を用いた非水電解液電池の高温保存時における内部インピーダンスの上昇を防止して高温保存特性を改良することを目的とす

る。

#### 発明の構成

本発明は、前記目的を達成するため、リチウム等の軽金属を活物質とした負極と、正極と、非水電解液とを有し、正極活物質及び電解質のうち少なくとも一方にハロゲン化合物、例えばフッ化炭素やホウフッ化リチウムを用いた電池において、正極の集電体として、表面に厚さ0.01～0.2ミクロンの酸化皮膜を有したチタンを使用することを特徴としたものである。このような構成とすることで、チタンとフッ素イオンとが高温下で反応してフッ化チタンが生じることを抑制し、高温保存時における電池の内部インピーダンスの上昇を防止できる。

第1図は本発明電池の代表的構造を示す縦断面図である。図中1は正極であって、これはチタンのエキスパンドメタルよりなる集電体1'に、正極合剤を塗着したものである。正極合剤は活物質であるフッ化炭素に、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤として4フッ化エチレンの水性デ

ィスパージョンを添加して混練したものである。

2は負極活物質をなすリチウムシートで、その片面には集電体としてのニッケルからなるエキスパンドメタル2'が圧入されていて、このニッケルのエキスパンドメタルと一体に設けられたリードは、鉄にニッケルメッキを施した電池ケース3の内底部に溶接されている。

前記の正極1及び負極2は、両者間にポリプロピレンの不織布からなるセパレータ4を介在して全体が渦巻状に巻回され、電池ケース3内に収容されている。5はチタンよりなる正極リードで、その一端は正極1のチタンからなる集電体1'に溶接されて一体化されており、又その他端はポリプロピレンからなる封口板6の下面中央に、アルミニウムリベット7で固定されたチタンワッシャー8に溶接されている。9は封口板6の上面にリベット7のかしめ部により固定されたチタンワッシャーで、その周縁には正極端子をなすキャップ10がリベットをとり囲むように溶接されている。11は底部絶縁リング、12は外装樹脂チューブ

である。また電解液には有機溶媒であるγ-ブチロラクトンに電解質として1モル/Lの量のホウフッ化リチウム溶解したものを使用した。

この電池の内部抵抗は、組立直後では約0.4Ωである。また常温での保存は5年間の保存後においても、内部抵抗は0.6Ωで組立直後の1.5倍程度であり、常温での保存は実用上何ら問題はない。しかし70℃以上の高温で保存した場合は、内部抵抗の上昇が著しく、例えば70℃で1カ月間保存した後の内部抵抗は0.8～4Ω程度と、2～10倍にもなる。

そこで、この約4Ωまで内部抵抗が上昇した電池を分解して解析した結果、正極に原因があることが判明した。この正極をさらに観察した結果、合剤層とチタンのエキスパンドメタルからなる集電体との間の抵抗が上昇していることが明らかになった。

さらに内部抵抗の上昇した電池のチタンからなる集電体の表面を電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーにより観察した結果、集電体表面に

フッ化物層が形成していることが明確になった。この結果、発明者の推測通り、集電体表面にフッ化物が生成したために内部抵抗が上昇することが確認された。

この場合、集電体に用いられているチタンが、正極活物質であるフッ化炭素あるいは溶質であるホウフッ化リチウムからの遊離フッ素もしくはフッ素イオンと反応してフッ化物層を形成したものと考えられる。

チタン耐蝕性にすぐれた材料ではあるが、ハロゲンには比較的習され易いことが従来から知られている。そのため、活物質あるいは電解質にハロゲン化合物を含む場合には、チタンを集電体として用いた場合、前記と同様のことが起こると考えられ、特に電池を高温で保存した際に、ハロゲン化合物の生成速度が極端に加速されることが考えられる。

その意味では正極活物質あるいは電解質がハロゲン化合物を含む場合の集電体としては必ずしも適切でないように考えられるが、他の一般的な金属では耐蝕性が全くなく、常温でも腐蝕が起こり

貴金属を除いては全く使用に耐えず、やはりチタンを集電体として用いざるを得ない。

従って、高温保存時に電池の内部抵抗を上昇させないためには、高温保存時にフッ化物をチタン表面に形成しないよう対策を講じれば良い。

本発明者らはこの点に着目し、チタンの集電体をあらかじめ処理し、管理された状態の酸化皮膜を表面に形成することにより、電池を高温保存してもチタン集電体表面にハロゲン化合物が形成されるのを阻止することに成功したものである。

以下具体的な実施例により本発明を詳述する。

#### 実施例の説明

##### (実施例1)

一般的にチタンの表面は、自然に発生した酸化皮膜におおわれており、その厚みは5～70Åであると云われている。

チタンを酸素含有雰囲気である空气中で加熱すると、この酸化皮膜は成長する。これと同時に酸化皮膜の厚みが数百Åになると光の干渉作用により発色現象を呈してくる。

通常、加熱温度と酸化皮膜の厚み及び表面の呈色とは第2図の示す関係にあると云われている。

第1図に示す電池において、正極集電体であるチタンのエキスパンドメタルを、正極作成以前あらかじめ、1) 100℃、2) 150℃、3) 200℃、4) 250℃、5) 300℃、6) 350℃、7) 400℃、8) 450℃、9) 500℃、10) 600℃、11) 700℃の各温度で30分間熱処理を行なった。この時チタンのエキスパンドメタルは、表面に耐化皮膜が形成され、各々色を呈した。例えば1)、2)は処理前の銀白色と殆んど変わらず、また3)は銀白色であったが、部分的にはわずかに淡黄色の呈色が認められた。4)、5)は淡黄色から黄色をいしは黄金色を呈していた。6)、7)は黄金色を呈し、8)は青色を呈し部分的には黄金色を呈していた。さらに9)は青色を、10)は青紫色、さらに11)は紫から灰色をそれぞれ呈していた。そしてこれらのチタン集電体を用いて第1図の電池を作成した。

## (実施例2)

第1図に示す電池において、正極集電体であるチタンのエキスパンドメタルを、正極作成以前にあらかじめ公知の適切な方法により化学研磨した後、12) 0.1wt%の希硫酸中で24時間煮沸する。13) 0.2wt%の希塩酸中で24時間煮沸する。14) 30wt%硝酸中で24時間煮沸した。

以上の無機酸への浸漬あるいは雰囲気中への放置等の化学酸化法で酸化させることによっても、チタンのエキスパンドメタルの表面に酸化皮膜が形成され、同時に色を呈していた。例えば9)は青紫色に、10)は黄金色に、11)は淡黄色にそれぞれ着色していた。そしてこれらのチタン集電体を用いて第1図の電池を作成した。

## (実施例3)

第1図に示す電池において、正極集電体であるチタンのエキスパンドメタルを、正極作成以前にあらかじめ1wt%濃度のデキストリン水溶液にリン酸を加えた電解液中で負極にステンレス鋼を用い、チタンのエキスパンドメタルを正極とし、

にチタンのエキスパンドが着色し、チタンの表面に厚さ0.01μ程度以上の酸化皮膜が形成されたものは高温保存特性が良好であった。しかし、700℃よりも高温で処理を行なったものは、70℃で1カ月保存後の特性が初度と殆んど変わらず、保存前の初度内部インピーダンスは約1.5Ωと高く望ましくない。これは700℃という高温で加熱した結果、灰色を呈し、かつその酸化皮膜の厚みは約0.2~0.3μとなり、表面保護膜と同時に不働態膜としても働き、電池の内部インピーダンスを高くしたものと考えられる。また灰色の酸化皮膜になると剝離などの問題も起ってくる。

従って、高温保存に対しては、チタンの表面の酸化皮膜の厚みは0.01~0.2μが適切と考えられる。これは別の表現をすれば、第2図に示す淡黄色~紫色の間に干渉色を持つ酸化皮膜が適切であると言える。

実施例1においては、チタンのエキスパンドメタルの熱処理を各温度で30分間行なったが、この熱処理時間を変化させれば、同じ温度であって

70Vの電圧で直流電流を流す、いわゆる陽極酸化法により、チタンの表面を酸化させた。

この方法によっても酸化皮膜の形成により黄色の呈色が認められた。そしてこのチタンのエキスパンドメタルを集電体として第1図の電池を作成した。

以上の実施例で述べた各電池を、70℃の雰囲気中に1カ月間保存した後、それらの電池の内部インピーダンスを1K $\Omega$ 、10mAの交流法により測定し、チタン表面の酸化皮膜による効果を調べた。

第3図に実施例1で述べたあらかじめ各温度で熱処理をしたチタンのエキスパンドメタルを集電体を用いた電池の組立直後Aと、70℃で1カ月保存後Bの電池の内部インピーダンスの値を示す。値はいずれも電池10個の平均値を示す。第3図から明らかなようにチタンのエキスパンドメタルをあらかじめ200℃以上、特に好ましくは250~700℃で熱処理した場合には70℃で1カ月保存後の内部インピーダンスの上昇が小さい。つまり200℃~250℃で処理した場合、淡黄色

も生成される酸化皮膜の厚みは異なってくる。例えば、実施例ではわずかに部分的に淡黄色であった200℃での処理においても、180分間処理を行えば、かなりの部分が淡黄色になり、実施例1の250℃での熱処理の結果に近くなる。

従って、この場合に大切なのは処理温度よりもその結果チタンの表面に形成された皮膜の厚み、あるいは着色の度合がより重要視されるべきである。

第4図に実施例2および3の方法で得たチタンのエキスパンドメタルを用いた第1図の電池を、70℃に1カ月保存した後の内部インピーダンスCを、電池組立直後のそれDと比較して示す。この場合も未処理のものが70℃で1カ月保存後に著しく内部インピーダンスが上昇したのに対してチタンのエキスパンドメタルをあらかじめ化学酸化、あるいは陽極酸化法によって酸化皮膜を形成させたものは、70℃で1カ月保存後においても内部インピーダンスの上昇はわずかであった。

これはチタンのエキスパンドメタル表面に淡黄

色から青紫色を呈する厚みの酸化皮膜を形成させたことにより、高温保存の改良がなされたものである。

以上の実施例で述べたように、チタンをあらかじめ、種々の方法にて表面酸化させ、これを正極の集電体として用いた結果、電池の高温保存特性が著しく改良された。これは、チタンの表面に自然に生成する酸化皮膜よりも、若干厚くより安定な酸化皮膜が形成された結果、電池内で正極活物質あるいは電解質の成分であるハロゲンに対する耐蝕性が生じ、従来、高温保存における内部インピーダンスの上昇原因であったチタン集電体表面でのハロゲン化合物の生成が抑制されたためであると考えられる。

これは70℃で1カ月保存後の電池を分解し、正極集電体の表面をX線マイクロアナライザーにより、フッ素の定量を行なった結果、チタン集電体表面があらかじめ淡黄色～紫色を呈するように酸化処理を行なったものが、900パルス/10秒であったのに対し、未処理のチタン集電体を用

いたものは、5300パルス/10秒と酸化皮膜を形成したものの約8倍のフッ素が検出されたことから裏付けられる。

実施例においては、正極活物質としてはフッ化炭素、電解液の溶質としてホウフッ化リチウムを用いた場合についてのみ述べたが、前述のような理由から、本発明は正極活物質、電解質の少なくともいずれかにハロゲン化合物を使用する電池に適用できることは明白である。

例えば、前記実施例に示した正極活物質あるいは電解質の一方のみにハロゲン化合物が存在する場合でも、本発明は達成できる。また、他の活物質系の電池、例えば二酸化マンガンを正極活物質とし、電解質に過塩素酸リチウムを用いた場合、あるいは電解質に $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ などのハロゲン化合物を単独または混合して用いた場合も当然含まれる。さらにまた正極活物質として塩化チオニル( $\text{SOCl}_2$ )を用いた場合も含まれることは当然理解されるであろう。

#### 発明の効果

以上述べたとおり、本発明は正極活物質あるいは非水電解液中の電解質の少なくともいずれかにハロゲン化合物を含み、正極集電体としてチタンを用いる電池において、チタンの表面に0.01～0.2μの厚みあるいは淡黄色～紫色を呈する酸化皮膜を形成させて用いることにより、電池の高温保存特性を大幅に向上させ、かつ電池の使用温度領域を拡大したものである。

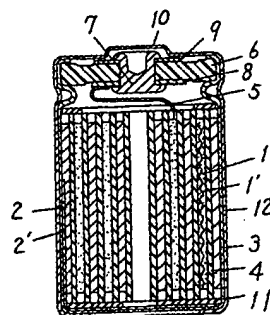
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における電池の代表的構造を示す縦断面図、第2図は正極集電体であるチタンの加熱温度と酸化皮膜の厚みおよび呈色との関係を示す図、第3図はチタンの熱処理温度と、処理されたチタンを正極集電体に用いた電池の70℃で1カ月保存前後の内部インピーダンスの変化を示す図、第4図は本発明の他の実施例によりチタン表面に酸化皮膜を形成した電池の70℃で1カ月保存前後の内部インピーダンスの変化を示す図である。

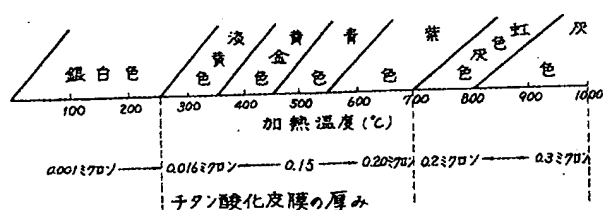
- 1……正極、1'……チタンの正極集電体、  
2……負極、2'……負極集電体、3……電池ケース、4……セパレータ。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名。

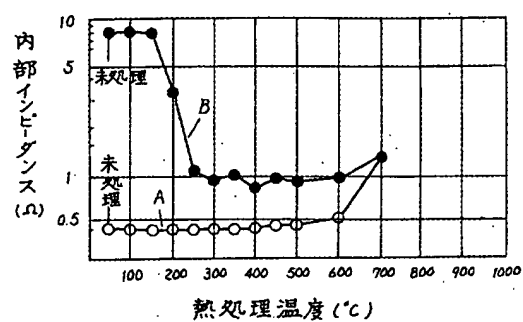
第 1 図



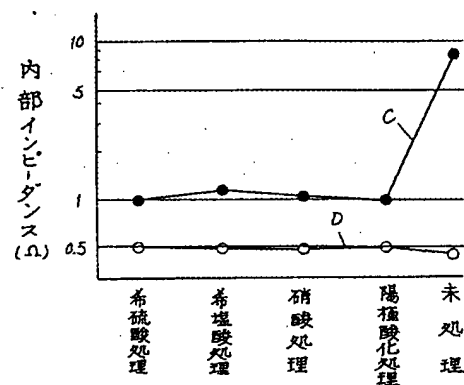
第 2 図



第 3 図



第 4 図



# BEST AVAILABLE COPY

WEINER 10/680,698

Page 42

hydrocarbons, N, NH<sub>3</sub>, and/or O at 200-1200° for 2-20 h. Thus, an iron tube covered with Ti on its inner side was heated at 500° in a CH<sub>4</sub>-N atm. for 8 h to form a 10-μ TiCN layer. After a 50-day contact with molten NaSx at 420°, the thickness of sulfide layer formed on the tube was <10μ. No decrease of capacity or increase of internal resistance was obsd. on Na-S **batteries** using **cathode collector** cases of the invention after 300 charge-discharge cycles.

IT 13463-67-7, **Titania**, uses and miscellaneous (anticorrosion coatings, for **cathode collectors** and **battery** cases, in sodium-sulfur **batteries**)

RN 13463-67-7 HCA

CN Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

O=Ti=O

IC ICM H01M010-39

ICS H01M002-02

CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

ST **battery** sulfur cathode corrosion inhibitor; titanium carbide nitride sulfur cathode

IT **Batteries**, secondary

(sodium-sulfur, titanium-contg. ceramic coatings for corrosion inhibition in)

IT Corrosion inhibitors

(**titanium**-contg. ceramic, for **cathode collectors** and **battery** cases in sodium-sulfur **batteries**)

IT 12070-08-5, Titanium carbide (TiC) 12627-33-7, Titanium carbide nitride 13463-67-7, **Titania**, uses and miscellaneous 25583-20-4, Titanium nitride (TiN) 61331-90-6, Titanium carbide nitride oxide

(anticorrosion coatings, for **cathode collectors** and **battery** cases, in sodium-sulfur **batteries**)

IT 7704-34-9, Sulfur, uses and miscellaneous

(**cathodes**, **collectors** and cases with **titanium**-contg. ceramic coatings for, in **batteries**)

Aoki et al.

L46 ANSWER 13 OF 17. HCA COPYRIGHT 2006 ACS on STN

102:28540 Nonaqueous **battery**. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59186263 A2

19841023 Showa, 6 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF.

APPLICATION: JP 1983-60196 19830405.

AB A nonaq. **battery** has a light metal anode, a

# BEST AVAILABLE COPY

10-210<sup>AM</sup> WEINER 10/680,698

Page 43

**cathode, a Ti cathode collector**  
 having 0.01-0.21- $\mu$  oxide layer, and an electrolyte; a halide is  
 used in the cathode active material and/or in the electrolyte.  
**Ti oxide** film may be formed by treatment in O, by  
 inorg. acid, or by anodic oxidn. The **battery**  
 has a high stability of internal impedance during storage at high  
 temp. Thus, a **battery** contained a cathode formed by  
 coating graphite fluoride on collector of expanded Ti by using  
 acetylene black conductor and PTFE binder. The collector was  
 previously treated at 350° for 0.5 h, to produce golden  
 luster. The anode was Li sheet with expanded Ni collector. The  
 electrolyte was LiBF<sub>4</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone. Tests showed a high  
 stability during storage at 70° for 1 mo, because of the  
 passivation of Ti collector against corroding action of halide ions.

IT **7440-32-6**, uses and miscellaneous  
 (cathode grids from oxide-coated, nonaq. **battery**)  
 RN 7440-32-6 HCA  
 CN Titanium (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

Ti

IT **13463-67-7**  
 (cathode grids from titanium coated with, nonaq. **battery**)  
 )  
 RN 13463-67-7 HCA  
 CN Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

O=Ti=O

IC H01M004-66; H01M006-16  
 CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)  
 ST **battery** cathode grid **titanium oxide**  
 IT Cathodes  
 (battery, oxide-coated titanium grids for nonaq.-)  
 IT **7440-32-6**, uses and miscellaneous  
 (cathode grids from oxide-coated, nonaq. **battery**)  
 IT **13463-67-7**  
 (cathode grids from titanium coated with, nonaq. **battery**)  
 )

L46 ANSWER 14 OF 17 HCA COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
 101:195310 Rechargeable lithium/sulfur ammoniate **battery**.  
 Bennett, John E.; Harney, David E.; Mitchell, Thomas A. (Diamond  
 Shamrock Corp. , USA). U.S. US 4469761 A **19840904**, 12  
 pp. Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 210,739, abandoned. (English).  
 CODEN: USXXAM. APPLICATION: US 1982-405882 19820920. PRIORITY: US